

用气相色谱-质谱法测定 甘蔗条螟性信息素的化学结构

于生棣 于永庆 金淑萍 杨景贤

(江苏省激素研究所, 金坛, 213200)

甘蔗条螟分布于我国华南和台湾等地, 是危害甘蔗的主要害虫之一。几年来, 经轻工部广东甘蔗糖业研究所、中科院北京动物所和江苏省激素研究所等单位协作, 用触角电位法和田间生测试验, 发现用顺 11-十六烯醇乙酸酯(Z11-16:Ac), 顺 13-十八烯醇乙酸酯(Z13-18:Ac)和顺 13-十八烯醇(Z13-18:OH)按 4.5:1 的配比组成性诱剂, 获得了较满意的诱捕效果^[1], 然而, 条螟雌蛾性信息素的化学结构尚未见报道。我们在前人工作的基础上, 用气相色谱-质谱(GC/MS)联用技术对条螟雌蛾性腺提取物进行分析鉴定, 判明了我国甘蔗条螟性信息素确是由上述三种成分组成, 与国外报道的非洲条螟只有 Z13-18:Ac 和 Z13-18:OH 两种成分组成不同。我所生产的性诱剂已大量投入使用。

实验部分

(一) 仪器: 1020B GC/MS 联用仪(美国 Finnigan MAT 公司), SIGMA 3 色谱仪。

(二) 样品: Z11-16:Ac, Z13-18:Ac 和

Z13-18:OH 标准品含量为 99%, 由本所激素室合成提供, 条螟雌蛾性腺提取物由本所孔繁蕾等同志提供。

(三) 提取物的分离: 用薄层色谱法。中科院上海药物所生产的硅胶薄板(25×75mm), 展开剂为 4:1 的正己烷和无水乙醚混合物, 洗脱剂为处理过的丙酮。将条螟雌蛾性腺提取物在上述条件下薄板层析, 截取 R_f 值与标样相同的酯段和醇段两部分, 再分别用纯化过的丙酮洗脱、浓缩, 并分别经 EAG 触角电位试验, 证明确有活性后再作为 GC/MS 测定用试样。

(四) GC/MS 测定条件: DEGS 极性毛细管柱(测定双键位置用), SE-54 石英毛细管柱(测定性腺提取物的活性组分), L30m×Φ0.26mm, 柱温 100℃ 到 200℃ 程序升温, 升温速率 5℃/min, 高纯氮作载气, 柱前压 100kPa, 不分流进样, 电离方式为电子轰击源, 电子能量 70eV, 质量扫描范围为(m/e)40—450, 扫描速度 1 秒/全程。

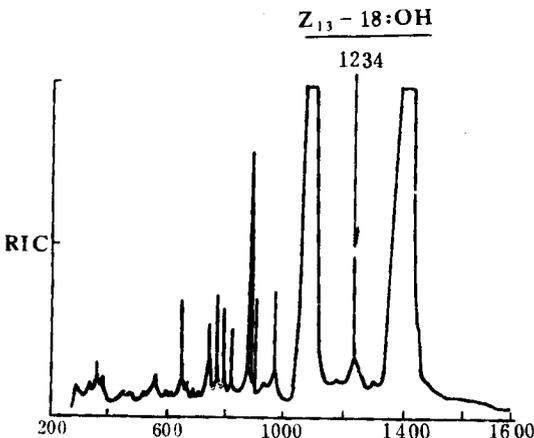


图 1 经 TLC 后醇段 RIC 图

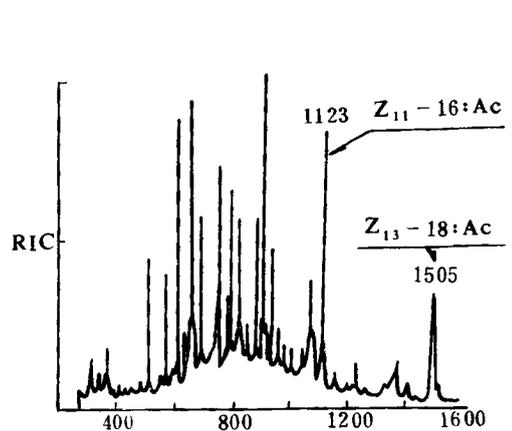


图 2 经 TLC 后酯段 RIC 图

实验结果

(一) 活性组分的确定

用 SE-54 石英毛细管柱及 GC/MS 联用仪。雌蛾性腺提取物经薄层色谱 (TLC) 分离后醇段和酯段样品的重建离子色谱图 (RIC) 见图 1 和图 2。

醇类化合物中羟基的 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 键易断裂, 容易脱水形成 (M^+-18) 峰, 它的质谱中主要碎片离子有: $M^+ 268$ (很小), $M^+ -18$, $M^+ -46$, $M^+ -74$, $M^+ -88$, $M^+ -102$, $M^+ -116$, $M^+ -130$, $M^+ -144$, $M^+ -158$ 等, 经与合成的 Z13-18:OH 的质谱相比较, 出峰时间、碎片离子和离子的相对强度都相符, 并经谱库检索表明图 1 中扫描号 1234 组分为十八碳烯醇。

酯类化合物由重排产生特征碎片离子, 有较强的 $m/e 61(CH_3CHOH)^+$ 离子和 M^+-CH_2COOH 离子, 两个酯组分产生的主要碎片离子有 $M^+ (282)$, $m/e 222(M^+ -60)$, $M^+ (310)$, $m/e 250(M^+ -60)$, 以及 61 和 43 峰⁽²⁾, 经与标样对照和谱库检索, 它们各自产生的碎片离子和强度分别对应相同, 因此判明图 2 中扫描号 1123 和 1505 分别是活性组分十六烯醇乙酸酯和十八烯醇乙酸酯。

(二) 双键位置的确定

将 TLC 分离后的醇段馏分和双键位置分别为 5、7、9、11 位的十八碳烯醇标样在 DEGS 极性毛细管柱上同一条件进行定性测定, 醇段 RIC 图中扫描号 1234 的保留时间与标样第 11 位的保留时间相同, 其它位置的标样保留时间均在 11 位之前, 故可确定醇段馏分的活性组分十八碳烯醇的双键位置在第 11 位。

将 TLC 分离后酯段馏分作微量臭氧化反应, 用合成的 Z11-16:AC 和 Z13-18:AC 臭氧化产物作标样, GC/MS 测定条件同前, 酯的臭氧化产物为醛酯 $OHC(CH_2)_nOAc$ ⁽³⁾, 它们的特征碎片离子为 $M^+ -43(O=CCH_3)$, $M^+ -78(HOAc+H_2O)$, $M^+ -88(HOAc+CO)$, $M^+ -103(HOAc+C_2H_5O)$, 在质谱图中不显 M^+ 和 $M^+ -60(HOAc)$ 的峰, 酯段臭氧化产物在 GC/MS 测定中的保留时间与特征碎片离子相对强度都与标样臭氧化产物一致, 因而

断定条螟酯段活性组分的双键位置分别在第十一位和第十三位上。

(三) 双键几何构型的确定

我们采用 EAG(触角电位)技术⁽⁴⁾ 确定几何构型。用顺式和反式的标样与雌蛾性腺提取物作雄蛾 EAG 反应比较, 发现顺式与提取物对同一只雄蛾的触角都得到较强的嗅觉响应, 而反式的响应甚弱, 这样我们确定双键构型都为顺式。这一结果在田间生物活性测定中也得到证实。

结 论

本实验与生物活性测定试验发现, 我国甘蔗条螟不但在分类上与非洲条螟不同, 而且在性信息素的组成上也不一样。毛里求斯报道条螟性信息素只有 Z13-18:Ac 和 Z13-18:OH 两种成分组成, 而我国条螟性信息素由 Z11-16:Ac, Z13-18:Ac 和 Z13-18:OH 三种成分组成, 该三种成分按 4 : 5 : 1 的配比, 在广东福建等地已大面积应用于预测预报条螟发生及迷向法防治都已收到良好效果, 受到蔗区生产管理部门和蔗农的重视和欢迎。

致 谢 朱平仇副研究员指导了本工作, 孔繁蕾、王泽华、胡新华和徐建伟等同志参加了部分工作, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- (1) 黎教良等, 昆虫激素, (1), 20 (1982).
- (2) Ando Tetsu, Kishino Kenichi, Tatsuki Sadahiro et al., Agric. Biol. Chem, 44(4), 765(1980).
- (3) B.A.Bierl-Leorharat, E.D.Devilbiss, J.R.Plimmer, J.Chromatogr. Sci, 18, 364(1980).
- (4) B.E.Nesbitt, P.S.Beevor et al., J.Insect. Physiol, 21(12), 1883(1975).

(收稿日期: 1989 年 11 月 13 日)

Determination of the Sex Pheromone of *Proceras Venosatus* with Capillary GC/MS Method Yu Shengdi, Yu Yongqing, Jin shuping and Yang Jingxian, Jiangsu Institute of Hormones, Jintan, 213200

In this paper, an analytical method of capil-

lary GC/MS for the determination of the sex pheromone of *Proceras Venosatus* is described. It is verified that the active components in sex

pheromone gland extract of *Proceras Venosatus* are Z11-16:Ac; Z13-18:Ac and Z13-18:OH.

某些烷基喹啉, 烷基异喹啉和苯烷基、 苯氧烷基吡啶的 Kovats 指数

蒋筱筠 曾宪谋 顾以健

(中国科学院大连化学物理研究所, 116012)

对复杂混合物中未知组分的定性鉴定是气相色谱 (GC) 分析的艰巨而重要的任务。GC 定性方法很多, 其中用 Kovats 指数值(I_R)定性, 提高了定性数据的准确度。近年来很多色谱工作者把化合物的 I_R 与其物理性质、分子结构进行关联⁽¹⁻³⁾, 对预测化合物 I_R 值提供了方便。我们在研究有机氮化合物的金属络合物新反应中, 测定了一些有关化合物的 I_R 值, 并与化合物沸点 (T_B)、分子量(M)、分子中碳原子数(N)、折光指数 n_D^{20} 以及分子连通性指数(χ)等作了关联, 为合成反应中新化合物结构及性质预测提供了信息。

实 验

(一) 仪器 SP-2305、SP-103 型气相色谱仪, 氢焰检测器; SE-30/405 白色担体, 10%, 2m×4mm i.d. 不锈钢柱(柱 I); Versamide 900/405 白色担体, 10%, 2m×4mm i.d. 不锈钢柱(柱 II)。

(二) 试剂 正构十四烷、十五烷、十六

烷、十八烷、二十二烷, 甲基、二甲基喹啉、异喹啉为商品试剂, 其余为合成产物。

在上述 GC 条件下按

$$I_{(A)} = 100 \cdot (y - x) \cdot \frac{\log(\text{tr}_A / \text{tr}_x)}{\log(\text{tr}_y / \text{tr}_x)} + 100 \cdot x$$

计算了烷基喹啉、烷基异喹啉、苯烷基和苯氧烷基吡啶等 36 种化合物的 I_R , 结果见表 1、2。 I_R 与化合物物理性质及结构参数关联见表 3、4。计算式中 tr_A 为物质 A 的保留时间, tr_x 、 tr_y 分别为 C_xH_{2x+2} 和 C_yH_{2y+2} 正构烷烃的保留时间。

结果与讨论

在相同 GC 条件下测定的任意化合物的 I_R 值与其调整保留时间的对数($\log \text{tr}'$)进行关联, 得到以下的关系式, 这些关系式为相同 GC 条件下以测得某化合物的 $\log \text{tr}'$ 直接计算其 I_R 值提供了方便。保留时间取决于色谱过程的热力学因素, 与 GC 体系及特定操作条件有关, 用该关系式计算 I_R 必须是在相同 GC 条件下进行。

关系式	相关指数	色谱柱	类 别
$I_R = 1434.58 + 654.03 \log \text{tr}'$	0.999	Versamide 900	2-烷基喹啉系列
$I_R = 1449.58 + 607.83 \log \text{tr}'$	0.999	Versamide 900	甲基、二甲基喹啉
$I_R = 1149.68 + 665.91 \log \text{tr}'$	0.9999	SE-30	甲基、二甲基喹啉
$I_R = 1271.37 + 663.14 \log \text{tr}'$	0.9999	SE-30	烷基异喹啉、苯氧烷基吡啶
$I_R = 964.68 + 665.70 \log \text{tr}'$	0.9999	SE-30	苯烷基吡啶

化合物 I_R 与其 T_B 关联, 柱 I 上获得良好相关性 (表 4, No.10, 26, 27), 柱 II 上得到相应回归

方程线性相关较差 (表 3, No.4)。例 4-甲基喹啉 T_B 为 265.2°C, 在柱 I 上按表 4 中 No.10 计算为